

08.10.2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2004年 4月 2日

出願番号
Application Number: 特願2004-109743
[ST. 10/C]: [JP2004-109743]

出願人
Applicant(s): 出光興産株式会社

REC'D 02 DEC 2004

WIPO

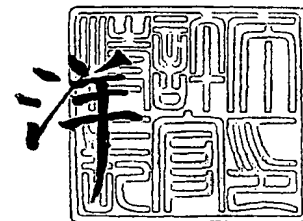
PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年11月19日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



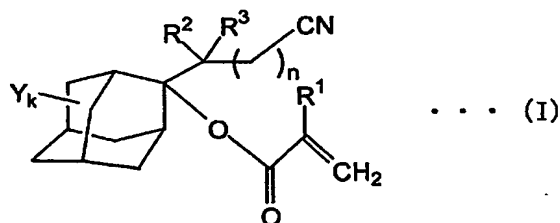
【書類名】 特許願
【整理番号】 IP2404
【提出日】 平成16年 4月 2日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C07C 13/615
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県周南市新宮町 1 番 1 号
 【氏名】 伊藤 一
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県周南市新宮町 1 番 1 号
 【氏名】 田中 慎司
【特許出願人】
 【識別番号】 000183657
 【氏名又は名称】 出光石油化学株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100078732
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 大谷 保
【選任した代理人】
 【識別番号】 100081765
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 東平 正道
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 003171
 【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0000936
 【包括委任状番号】 0000758

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

一般式 (I)

【化1】



(式中、R¹は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基、Yは炭素数1～10のアルキル基、ハロゲン原子、水酸基又は2つのYが一緒になって形成された＝Oを示す。また、複数のYは同じでもよく、異なってもよい。R²及びR³は水素原子又は炭素数1～10のアルキル基を示し、kは0～14の整数を示し、nは0～3の整数を示す。なお、R²とR³は同一でもよく、異なってもよい。)

で表される構造を有することを特徴とするアダマンタン誘導体。

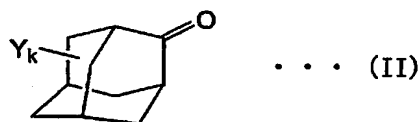
【讀求項 2】

上記一般式（I）において、 n が0である請求項1記載のアダマンタン誘導体。

【請求項 3】

塩基の存在下、一般式 (II)

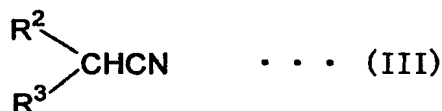
【化2】



(式中、Yは炭素数1～10のアルキル基、ハロゲン原子、水酸基又は2つのYが一緒になって形成された=Oを示し、kは0～14の整数を示す。複数のYは同じでもよく、異なってもよい。)

で表されるアダマンタノン類に、一般式 (III)

【化3】



(式中、 R^2 及び R^3 は水素原子又は炭素数1～10のアルキル基を示す。なお、 R^2 と R^3 は同一でもよく、異なってもよい。)

で表されるニトリル化合物を反応させたのち、一般式 (IV)

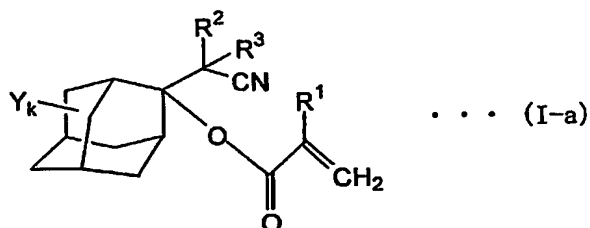
【化4】



(式中、R¹は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を示す。)

で表される（メタ）アクリル酸類の酸ハライド又は酸無水物を反応させることを特徴とする、一般式（I-a）

【化5】

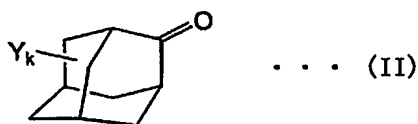


(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 Y 及び k は前記に同じである。)
で表されるアダマンタン誘導体の製造方法。

【請求項4】

一般式 (II)

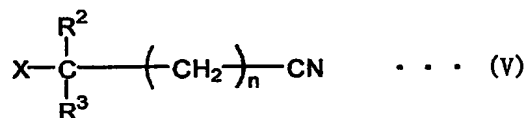
【化6】



(式中、 Y は炭素数1～10のアルキル基、ハロゲン原子、水酸基又は2つの Y が一緒になって形成された $=O$ を示し、 k は0～14の整数を示す。複数の Y は同じでもよく、異なってもよい。)

で表されるアダマンタノン類と、一般式 (V)

【化7】



(式中、 R^2 及び R^3 は水素原子又は炭素数1～10のアルキル基、 X はハロゲン原子、 n は0～3の整数を示す。なお、 R^2 と R^3 は同一でもよく、異なってもよい。)
で表されるニトリル化合物を、グリニャール反応させたのち、一般式 (IV)

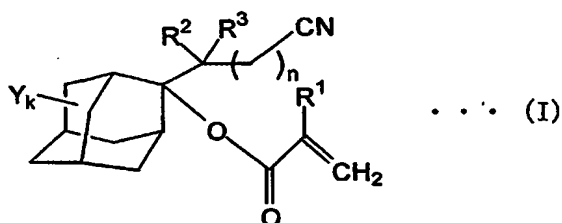
【化8】



(式中、 R^1 は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を示す。)
で表される(メタ)アクリル酸類の酸ハライド又は酸無水物を反応させることを特徴とする、

一般式 (I)

【化9】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 Y 、 k 及び n は前記に同じである。)
で表されるアダマンタン誘導体の製造方法。

【請求項5】

一般式 (V) で表されるニトリル化合物が、 $n = 0$ のニトリル化合物である請求項 4 記載のアダマンタン誘導体の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】アダマンタン誘導体及びその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規なアダマンタン誘導体及びその製造方法に関し、さらに詳しくは、フォトリソグラフィ分野における感光性樹脂などの機能性樹脂のモノマーとして有用なニトリル基含有アダマンチル（メタ）アクリレート類及びこのものを効率よく製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

アダマンタンは、シクロヘキサン環が4個、カゴ形に縮合した構造を有し、対称性が高く、安定な化合物であり、その誘導体は、特異な機能を示すことから、医薬品原料や高性能工業材料の原料などとして有用であることが知られている。例えば光学特性や耐熱性などを有することから、光ディスク基板、光ファイバーあるいはレンズなどに用いることが試みられている（例えば、特許文献1、特許文献2参照）。

また、アダマンタンエステル類を、その酸感性、ドライエッチング耐性、紫外線透過性などを利用して、フォトレジスト用樹脂原料として、使用することが試みられている（例えば、特許文献3参照）。

一方、近年、半導体素子の微細化が進むに伴い、その製造におけるリソグラフィ工程において、さらなる微細化が要求されており、したがって、KrF、ArFあるいはF₂エキシマレーザー光などの短波長の照射光に対応したフォトレジスト材料を用いて、微細パターンを形成させる方法が種々検討されている。そして、前記エキシマレーザー光などの短波長の照射光に対応できる新しいフォトレジスト材料の出現が望まれている。

【0003】

フォトレジスト材料として、例えば、保護基により保護されたアルカリ可溶性基を有し、かつ前記保護基が酸により脱離して、アルカリ可溶性となる構造単位を有する酸感性重合体と、放射線露光により酸を発生する酸発生剤を含むと共に、基板との密着性を向上させるために、前記保護基にニトリル基含有有機基を導入してなる化学増幅型レジスト材料が開示されている（例えば、特許文献4参照）。この特許文献4においては、ニトリル基含有有機基が導入された保護基の好ましいものとして、環状炭化水素基が示されている。しかしながら、ニトリル基含有有機基が導入され、かつ（メタ）アクリロイルオキシ基を有するアダマンタン誘導体を用いた具体的な例は、実施例に全く示されていない。

【0004】

【特許文献1】特開平6-305044号公報

【特許文献2】特開平9-302077号公報

【特許文献3】特開平4-39665号公報

【特許文献4】特開平11-352694号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、このような状況下でなされたもので、フォトリソグラフィ分野における感光性樹脂などの機能性樹脂のモノマーとして有用なアダマンタン誘導体及びその製造方法を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

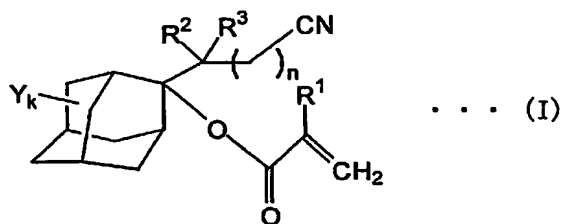
本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特定の構造を有するニトリル基含有アダマンチル（メタ）アクリレート類は、その目的に十分に適合し得ること、そしてこれらの化合物は、対応するアダマンタン化合物を原料として反応させることにより、効率よく製造し得ることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、

(1) 一般式 (I)

【0007】

【化1】



【0008】

(式中、 R^1 は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基、 Y は炭素数1～10のアルキル基、ハロゲン原子、水酸基又は2つの Y が一緒になって形成された $=O$ を示す。また、複数の Y は同じでもよく、異なってもよい。 R^2 及び R^3 は水素原子又は炭素数1～10のアルキル基を示し、 k は0～14の整数を示し、 n は0～3の整数を示す。なお、 R^2 と R^3 は同一でもよく、異なってもよい。)

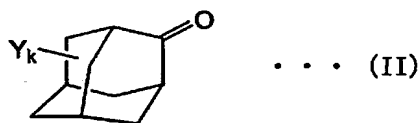
で表される構造を有することを特徴とするアダマンタン誘導体。

(2) 上記一般式 (I) において、 n が0である上記 (1) 記載のアダマンタン誘導体、

(3) 塩基の存在下、一般式 (II)

【0009】

【化2】



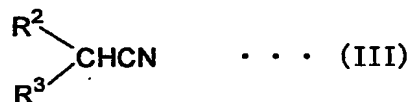
【0010】

(式中、 Y は炭素数1～10のアルキル基、ハロゲン原子、水酸基又は2つの Y が一緒になって形成された $=O$ を示し、 k は0～14の整数を示す。複数の Y は同じでもよく、異なってもよい。)

で表されるアダマンタノン類に、一般式 (III)

【0011】

【化3】



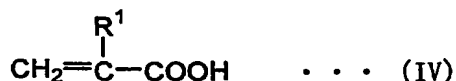
【0012】

(式中、 R^2 及び R^3 は水素原子又は炭素数1～10のアルキル基を示す。なお、 R^2 と R^3 は同一でもよく、異なってもよい。)

で表されるニトリル化合物を反応させたのち、一般式 (IV)

【0013】

【化4】



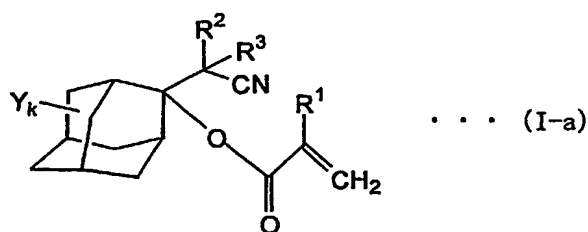
【0014】

(式中、 R^1 は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を示す。)

で表される (メタ) アクリル酸類の酸ハライド又は酸無水物を反応させることを特徴とする、一般式 (I-a)

【0015】

【化5】

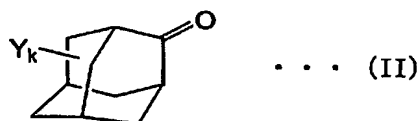


【0016】

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、Y及びkは前記に同じである。) で表されるアダマンタン誘導体の製造方法、

(4) 一般式 (II)

【化6】

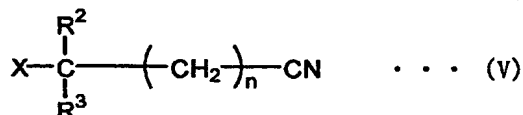


(式中、Yは炭素数1～10のアルキル基、ハロゲン原子、水酸基又は2つのYが一緒になって形成された=Oを示し、kは0～14の整数を示す。複数のYは同じでもよく、異なってもよい。)

で表されるアダマンタノン類と、一般式 (V)

【0017】

【化7】



【0018】

(式中、 R^2 及び R^3 は水素原子又は炭素数1～10のアルキル基、Xはハロゲン原子、nは0～3の整数を示す。なお、 R^2 と R^3 は同一でもよく、異なってもよい。)

で表されるニトリル化合物を、グリニャール反応させたのち、一般式 (IV)

【0019】

【化8】



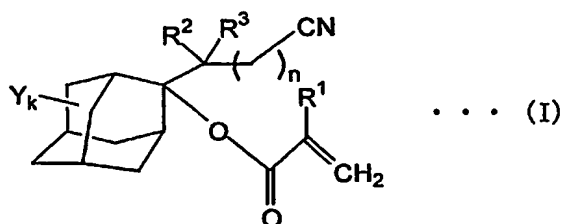
【0020】

(式中、 R^1 は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を示す。) で表される (メタ) アクリル酸類の酸ハライド又は酸無水物を反応させることを特徴とする、

一般式 (I)

【0021】

【化9】



【0022】

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 Y 、 k 及び n は前記に同じである。)

で表されるアダマンタン誘導体の製造方法、及び

(5) 一般式 (V) で表されるニトリル化合物が、 $n=0$ のニトリル化合物である上記 (4) 記載のアダマンタン誘導体の製造方法、を提供するものである。

【発明の効果】

【0023】

本発明のアダマンタン誘導体は、新規なニトリル基含有アダマンチル (メタ) アクリレート類であって、フォトリソグラフィ分野における感光性樹脂などの機能性樹脂のモノマーとして有用であり、フォトレジスト材料に用いる際、酸発生剤に対して安定である。

【発明を実施するための最良の形態】

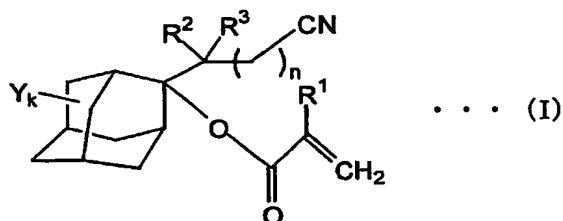
【0024】

本発明のアダマンタン誘導体は、一般式 (I) で表される化合物であり、以下、化合物及びそれらの製造方法について説明する。

まず、本発明の化合物は、一般式 (I)

【0025】

【化10】



【0026】

で表される構造を有するニトリル基含有アダマンチル (メタ) アクリレート類である。

上記一般式 (I) において、 R^1 は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基、 Y は炭素数1~10のアルキル基、ハロゲン原子、水酸基又は2つの Y が一緒になって形成された $=O$ を示す。ここで、複数の Y は同じでもよく、異なってもよい。 R^2 及び R^3 は水素原子又は炭素数1~10のアルキル基を示し、 k は0~14の整数を示し、 n は0~3の整数を示す。なお、 R^2 と R^3 は同一でもよく、異なってもよい。

上記において、 Y 、 R^2 及び R^3 における炭素数1~10のアルキル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよく、例えば、メチル基、エチル基、各種プロピル基、各種ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基、各種ノニル基、各種デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などを挙げることができる。これらのアルキル基は、ハロゲン原子、水酸基等によって置換されたものであってもよい。 n は0の場合が好ましい。また、 Y におけるハロゲン原子として、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素を挙げることができる。

【0027】

前記一般式 (I) で表される特に好ましい化合物として、例えば、2-シアノメチル-2-アダマンチル アクリレート、2-(1-シアノエチル)-2-アダマンチル アクリ

レート、2-(1-シアノプロピル)-2-アダマンチル アクリレート、2-(1-シアノ-2-メチルプロピル)-2-アダマンチル メタクリレート、2-シアノメチル-2-アダマンチル メタクリレート、2-(1-シアノエチル)-2-アダマンチル メタクリレート、2-(1-シアノプロピル)-2-アダマンチル メタクリレート、2-シアノメチル-3-クロロ-2-アダマンチル アクリレート、2-シアノメチル-4-オキソ-2-アダマンチル メタクリレート、2-シアノメチル-パーフルオロ-2-アダマンチル アクリレートなどを挙げることができる。

【0028】

次に、上記本発明のアダマンタン誘導体の好ましい製造方法について説明する。

本発明のアダマンタン誘導体の製造方法には、製造方法1及び製造方法2の二つの態様がある。

製造方法1においては、塩基の存在下、前記一般式(II)で表されるアダマンタノン類に、前記一般式(III)で表されるニトリル化合物を反応させた(以下、第1工程という。)のち、前記一般式(IV)で表される(メタ)アクリル酸類の酸ハライド又は酸無水物を反応させる(以下、第2工程という。)ことによって得られる。

第1工程、第2工程について順に説明する。

【0029】

(1) 第1工程

本工程において、前記一般式(III)で表されるニトリル化合物として、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、イソブチロニトリル、バレロニトリル、シクロヘキシルメチルニトリル、3-メチルブチロニトリルなどを挙げることができる。このニトリル化合物の使用量は、アダマンタノン類に対してモル比で、通常1~1.5である。

本工程において、一般に触媒として塩基が使用され、必要により溶媒が使用される。

塩基として、*n*-ブチルリチウム、水素化ナトリウム、リチウムジイソプロピルアミド、ナトリウムアミドなどニトリル基の α 位の水素を引き抜くことができる強塩基等を挙げることができる。これらの触媒は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0030】

溶媒としては、塩基に対して安定で、原料であるアダマンタノン類の溶解度が、反応温度において、0.5質量%以上、望ましくは5質量%以上のものを用いる。溶媒量は反応混合物中のアダマンタノン類の濃度が0.5質量%以上、望ましくは5質量%以上となる量である。この際、アダマンタノン類が懸濁状態でもよいが、溶解していることが望ましい。また、使用前に溶媒中の水分を取り除くことが望ましい。具体的には、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン等の炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒などを挙げることができる。これらの溶媒は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を混合して用いてもよい。

【0031】

反応温度については、通常、-200~200℃の範囲が採用される。この範囲であれば、反応速度が低下することなく、反応時間が長くなり過ぎることもない。また、重合物の副生が増加することもない。好ましくは、-80~100℃の範囲である。

反応圧力については、通常、絶対圧力で0.01~10MPaの範囲が採用される。この範囲であれば、特別な耐圧の装置は必要ではなく、経済的である。好ましくは、常圧~1MPaの範囲である。

反応時間については、通常、1分~24時間、好ましくは10分~6時間の範囲である。

なお、第1工程においては、通常ニトリル基含有アダマンタノール類のアルコキシド体(以下、単にアルコキシド体ともいう。)が得られる。このものは、酸で中和してアルコール体とし、単離して第2工程に供してもよいが、アルコキシド体のまま第2工程に供したり、該アルコール体を単離せずに第2工程に供した方が簡便で好ましい。

【0032】

(2) 第2工程

第1工程で生成したアルコキシド体と(メタ)アクリル酸類の酸ハライド又は酸無水物との反応は、アルコキシド体の溶液に(メタ)アクリル酸類の酸ハライド又は酸無水物の溶液を添加してもよいし、(メタ)アクリル酸類の酸ハライド又は酸無水物の溶液にアルコキシド体の溶液を添加してもよいが、後者の方が好ましい。また、酸ハライドより酸無水物が好ましい。

アルコキシド体に対する(メタ)アクリル酸類の酸ハライド又は酸無水物のモル比は、通常、0.8~1.0であり、この範囲であれば、最終生成物の収率の向上が見られる。好ましくは0.9~3の範囲である。

【0033】

本工程において、一般に触媒として塩基が使用され、必要により溶媒が使用される。

塩基として、ナトリウムアミド、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリオクチルアミン、ピリジン、N,N-ジメチルアニリン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノネン-5(DBN)、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7(DBU)、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水素化ナトリウム、炭酸カリウム、酸化銀、ナトリウムメトキシド、カリウムt-ブトキシド等を挙げることができる。これらの塩基は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0034】

溶媒としては、アルコキシド体の溶解度が、反応温度において、0.5質量%以上、望ましくは5質量%以上のものを使用する。溶媒量は反応混合物中のアルコキシド体の濃度が0.5質量%以上、望ましくは5質量%以上となる量である。この際、アルコキシド体が懸濁状態でもよいが、溶解していることが望ましい。また、使用前に溶媒中の水分を取り除くことが望ましい。具体的には、n-ヘキサン、n-ヘプタン等の炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、ジクロロメタン、四塩化炭素等のハロゲン系溶媒、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルスルホキシドなどを挙げることができる。これらの溶媒は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を混合して用いてもよい。

なお、第1工程で得られるアルコキシド体をそのまま第2工程に用いる場合や、アルコール体にして、該アルコール体を単離することなく、第2工程に用いる場合には第1工程と同じ溶媒を用いることが望ましい。

【0035】

反応温度については、通常、-200~200℃の範囲が採用される。この範囲であれば、反応速度が低下することなく、反応時間が長くなり過ぎることもない。また、重合物の副生が増加することもない。好ましくは、-80~100℃の範囲である。

反応圧力については、通常、絶対圧力で0.01~10MPaの範囲が採用される。この範囲であれば、特別な耐圧の装置は必要ではなく、経済的である。好ましくは、常圧~1MPaの範囲である。

反応時間については、通常、1分~24時間の範囲であり、好ましくは10分~6時間の範囲である。

【0036】

反応終了後、水洗により塩を除き、その後n-ヘキサン等の貧溶媒で未反応のニトリル基含有アダマンタノール類を析出除去し、目的化合物を精製する。

目的化合物の精製分離については、蒸留、晶析、カラム分離などが可能であり、生成物の性状と不純物の種類により選択できる。このようにして、前記一般式(I-a)で表されるアダマンタン誘導体が得られる。

得られた化合物の同定は、ガスクロマトグラフィー(GC)、液体クロマトグラフィー(LC)、ガスクロマトグラフィー質量分析(GC-MS)、核磁気共鳴分光法(NMR)、赤外分光法(IR)、融点測定装置などを用いて行うことができる。

【0037】

次に、製造方法2について説明する。

製造方法 2 においては、前記一般式 (II) で表されるアダマンタノン類と、前記一般式 (V) で表されるニトリル化合物を、グリニャール反応させた (以下、第 1 工程という。) のち、前記一般式 (IV) で表される (メタ) アクリル酸類の酸ハライド又は酸無水物を反応させる (以下、第 2 工程という。) ことによって得られる。

【0038】

(1) 第 1 工程

本工程において、前記一般式 (V) で表されるニトリル化合物としては、例えばハロゲンアセトニトリル、2-ハロゲンプロピオニトリル、3-ハロゲンプロピオニトリル、2-ハロゲンブチロニトリル、3-ハロゲンブチロニトリル、4-ハロゲンブチロニトリル、2-ハロゲンバレロニトリル、3-ハロゲンバレロニトリル、4-ハロゲンバレロニトリル、5-ハロゲンバレロニトリル、2-ハロゲン-3-メチルブチロニトリル、2-シクロヘキシル-2-ハロゲンアセトニトリル、3-シクロヘキシル-3-ハロゲンプロピオニトリルなどを挙げることができる。これらの中で、ハロゲンアセトニトリルが好ましい。

【0039】

このニトリル化合物の使用量は、アダマンタノン類に対して、通常 1~1.5 である。

溶媒としては、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒などを挙げることができる。

反応温度については、通常、 $-200 \sim 200^{\circ}\text{C}$ の範囲が採用される。この範囲であれば、反応速度が低下することなく、反応時間が長くなり過ぎることもない。また、重合物の副生が増加することもない。好ましくは、 $-80 \sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲である。

反応圧力は、通常、絶対圧力で $0.01 \sim 10 \text{ MPa}$ の範囲が採用され、反応時間は、通常 1 分~24 時間、好ましくは 10 分~6 時間の範囲である。

このようにして、ニトリル基含有アダマンタノール類が得られる。このアダマンタノール類は、単離して第 2 工程に供してもよいし、単離せずに第 2 工程に供してもよい。

【0040】

(2) 第 2 工程

第 2 工程は、前記製造方法 1 と同様にして実施することができる。この第 2 工程において、前記一般式 (I) で表されるアダマンタン誘導体が得られる。得られた化合物の同定は、前記製造方法 1 と同様である。

【実施例】

【0041】

次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなら限定されるものではない。

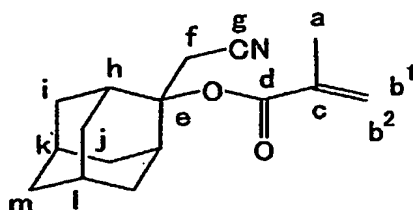
【0042】

〔実施例 1〕

構造式

【0043】

【化 1】



【0044】

で表される 2-シアノメチル-2-アダマンチル メタクリレートの合成

500 ミリリットルのガラス反応器に攪拌装置、滴下ロートを取付け、乾燥したテトラヒドロフラン 100 ミリリットルを加え、ドライアイス/イソプロパノール浴で冷却後 (

-78℃)、 n -BuLi/ n -ヘキサン溶液 (1.6M) 100ミリリットル (160ミリモル) を加えた。ここにアセトニトリル10ミリリットル (192ミリモル) を10分かけて滴下した。溶液は析出物でスラリー状態になった。ここに、アダマンタノン (アダマンタノン、出光石油化学社製) 22.2g (148ミリモル) をテトラヒドロフラン100ミリリットルに溶解した溶液を滴下した。析出物は徐々に溶解し透明溶液となった。滴下終了後0℃まで徐々に昇温し、ガスクロ分析を行ったところ、アダマンタノンは完全に転化し選択率99.5%で2-シアノメチル-2-アダマンタノールのLiアルコキシドになっていることを確認した。この反応液を、メタクリル酸無水物47ミリリットル (318ミリモル)、乾燥したトリエチルアミン45ミリリットル (320ミリモル) 及び乾燥したテトラヒドロフラン100ミリリットルを氷浴で0℃に冷却した溶液に30分かけて滴下した。0℃でさらに30分攪拌後、水200ミリリットル、ジエチルエーテル300ミリリットルを加えて攪拌した。これを2リットルの分液ロートに移し、水相を除去した後、希塩酸で洗って、Li塩及びトリエチルアミン塩を除去した。これをさらに炭酸ナトリウム水溶液で中和後、水洗した。有機相を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、エバポレーターで留去して粗反応物38gを得た。粗反応物に100ミリリットルの n -ヘキサンを攪拌しながら冷却し、析出した2-シアノメチル-2-アダマンタノールをろ過により除去した。 n -ヘキサン溶液に活性炭を加えて、溶液が無色になったのを確認し、ろ過後エバポレーターで留去して得られた無色液体のガスクロ分析をおこなったところ、収量が35.0g、純度が97.0%で目的物が得られていることを確認した。以下、 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR、GC-MSの各データを示した。

【0045】

・核磁気共鳴分光法 (NMR) : CDCl_3

^1H -NMR (500MHz) : 1.66 (d, $J=13.0\text{Hz}$, 2H)、

1.74~1.78 (m, 4H)、1.82~1.87 (m, 4H)、

1.96 (s, 3H, a)、2.40 (d, $J=12.3\text{Hz}$, 2H)、

2.55 (s, 2H)、3.41 (s, 2H, f)、5.60 (s, 1H, b^1)、

6.15 (s, 1H, b^2)

^{13}C -NMR (127MHz) : 18.39 (a)、23.39 (f)、

26.35 (k or l)、26.72 (l or k)、32.69 (i or j)

34.00 (j or i)、37.68 (m)、83.99 (e)、116.60 (g)

126.15 (b)、136.72 (c)、166.39 (d)

・ガスクロマトグラフィー質量分析 (GC-MS) : EI

259 (M^+ , 4%)、173 (92%)、133 (75%)、91 (100%)、

69 (49%)

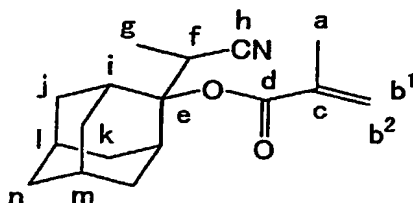
【0046】

[実施例2]

構造式

【0047】

【化12】



【0048】

で表される2-(1-シアノエチル)-2-アダマンチル メタクリレート の合成

500ミリリットルのガラス反応器に攪拌装置、滴下ロートを取付け、乾燥したテトラヒドロフラン100ミリリットル、ヘキサメチルリン酸トリアミド(HMPA)25ミリリットルを加え、ドライアイス/イソプロパノール浴で冷却後(-50℃)、アダマンタノン(アダマンタノン、出光石油化学社製)22.2g(148ミリモル)をテトラヒドロフラン100ミリリットルに溶解した溶液とプロピオニトリル8.6ミリリットル(163ミリモル)を入れた。ここに、リチウムジイソプロピルアミド溶液(1.8M)90ミリリットル(162ミリモル)を30分かけて滴下した。滴下終了後、0℃まで徐々に昇温した。この反応液を、メタクリル酸無水物47ミリリットル(318ミリモル)、乾燥したトリエチルアミン45ミリリットル(320ミリモル)及び乾燥したテトラヒドロフラン100ミリリットルを氷浴で0℃に冷却した溶液に30分かけて滴下した。0℃でさらに30分攪拌後、水200ミリリットル、ジエチルエーテル300ミリリットルを加えて攪拌した。これを2リットルの分液ロートに移し、水相を除去した後、希塩酸で洗って、Li塩及びトリエチルアミン塩を除去した。これをさらに炭酸ナトリウム水溶液で中和後、水洗した。有機相を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、エバポレーターで留去して粗反応物40gを得た。粗反応物に100ミリリットルのn-ヘキサンを入れ攪拌しながら冷却し、析出した2-(1-シアノエチル)-2-アダマンタノールをろ過により除去した。n-ヘキサン溶液に活性炭を加えて、溶液が無色になったのを確認し、ろ過後エバポレーターで留去し無色固体34.0gを得た。ガスクロ分析をおこなったところ、純度は95.1%で目的物が得られていることを確認した。以下、 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR、GC-MSの各データを示した。

【0049】

・核磁気共鳴分光法(NMR): CDCl_3

^1H -NMR(500MHz): 1.33(d, $J=7.0\text{Hz}$, 3H, g)、

1.66~1.72(m, 2H)、1.76~1.90(m, 8H)、

1.98(s, 3H, a)、2.05~2.07(m, 1H)、

2.42(d, $J=2.3\text{Hz}$, 1H)、2.88(d, $J=1.6\text{Hz}$, 1H)、

3.52(q, $J=7.0\text{Hz}$, 1H, f)、5.59(q, $J=1.5\text{Hz}$, b^1)

6.16(s, 1H, b^2)

^{13}C -NMR(127MHz): 12.80(g)、18.55(a)、

26.37(f or i or l or m)、

26.49(f or i or l or m)、

31.11(f or i or l or m)、

32.64(f or i or l or m)、33.19(j or k or n)、

33.23(j or k or n)、33.74(j or k or n)、

33.98(f or i or l or m)、34.54(j or k or n)、

37.79(j or k or n)、85.83(e)、120.49(h)

・ガスクロマトグラフィー質量分析(GC-MS): EI

273(M^+ , 0.6%)、187(87%)、145(30%)、133(48%)、

105(24%)、91(92%)、69(100%)

【0050】

[実施例3、4、比較例1、2]

実施例1、2で合成した化合物について、下記の要領で酸分解性の評価を行った。結果を第1表に示す。

(1) NMR用試料管に評価試料(120 μ モル)入れ、 $\text{DMSO}-d_6$ (重水素ジメチルスルホキシド)0.61ミリリットルで溶解させた。

(2) ここに、トリフルオロメタンスルホン酸5.40 μ リットル(61 μ モル)を加えた。この時点で、基質濃度200 μ モル/ミリリットル、酸濃度100 μ モル/ミリリットルとなった。

- (3) この試料管をNMRにセットし、100℃にして分解反応を開始した。
(4) 1時間後に¹H-NMRを測定し、試料の分解率を算出した。

【0051】

【表1】

第1表

	試料	量(mg)	1時間分解率(%)
実施例3	2-シアノメチル-2-アダマンチル メタクリレート	31.1	0.0
実施例4	2-(1-シアノエチル)-2-アダマンチル メタクリレート	32.8	0.0
比較例1	2-メチル-2-アダマンチル メタクリレート*1	28.6	52.4
比較例2	2-エチル-2-アダマンチル メタクリレート*2	29.5	80.0

*1: アダマンテートMM, 出光石油化学社製

*2: アダマンテートEM, 出光石油化学社製

【0052】

第1表からわかるように、シアノ基を含んだ化合物は酸に対して分解が認められなかった。

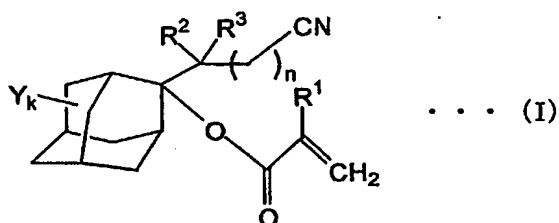
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 フォトリソグラフィ分野における感光性樹脂などの機能性樹脂のモノマーとして有用な新規なアダマンタン誘導体及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 一般式 (I)

【化 1】



(式中、 R^1 は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基、 Y は炭素数1～10のアルキル基、ハロゲン原子、水酸基又は2つの Y が一緒になって形成された $=O$ を示す。また、複数の Y は同じでもよく、異なってもよい。 R^2 及び R^3 は水素原子又は炭素数1～10のアルキル基を示し、 k は0～14の整数を示し、 n は0～3の整数を示す。なお、 R^2 と R^3 は同一でもよく、異なってもよい。)

で表される構造を有することを特徴とするアダマンタン誘導体及びアダマンタノン化合物にニトリル化合物を反応させたのち、(メタ)アクリル酸類の酸ハライド又は酸無水物を反応させて、前記一般式 (I) における $n=0$ のアダマンタン誘導体を製造する方法である。

【選択図】 なし

【書類名】 出願人名義変更届 (一般承継)
【整理番号】 IP2404
【提出日】 平成16年10月 7日
【あて先】 特許庁長官 殿
【事件の表示】
【出願番号】 特願2004-109743
【承継人】
【識別番号】 000183646
【氏名又は名称】 出光興産株式会社
【承継人代理人】
【識別番号】 100078732
【弁理士】
【氏名又は名称】 大谷 保
【提出物件の目録】
【物件名】 承継人であることを証明する書面 1
【援用の表示】 特許第1873629号 (他98件) に関する「合併による移転
登録申請書」 (平成16年9月30日提出)
【物件名】 被承継人の住所を証明する書面 2
【援用の表示】 特許第1873629号 (他98件) に関する「合併による移転
登録申請書」 (平成16年9月30日提出)
【包括委任状番号】 0000937

特願 2004-109743

出願人履歴情報

識別番号

[000183657]

1. 変更年月日

2000年 6月30日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都墨田区横網一丁目6番1号

氏 名

出光石油化学株式会社

特願 2 0 0 4 - 1 0 9 7 4 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 8 3 6 4 6]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内 3 丁目 1 番 1 号

氏 名

出光興産株式会社